Über eine neue Methode zur Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen, Ferromanganen und den wichtigsten Erzen.

Von **Wilhelm Kalmann** und **Alois Smolka.**

Zur quantitativen Bestimmung des Mangans gibt es viele Methoden und die meisten derselben lassen in Bezug auf Genauigkeit der Resultate nichts zu wünschen übrig; doch verlangen alle bisherigen Bestimmungsmethoden eine verhältnissmässig lange Zeit zu ihrer Ausführung, ein Nachtheil, der sich namentlich in Hüttenlaboratorien recht fühlbar macht. Dies gilt auch von der noch am raschesten zum Ziele führenden Pattinson-schen Methode, nach welcher selbst ein geübter Analytiker das Resultat kaum vor 8—10 Stunden erfährt.

Unser Bestreben ging dahin, eine Methode zur Bestimmung des Mangans aufzufinden, die mit möglichst rascher Ausführbarkeit eine für technische Zwecke hinreichende Genauigkeit verbindet. Dabei war unser Augenmerk besonders auf solche Fälle gerichtet, in denen es sich nur um eine directe Bestimmung des Mangans handelt; denn bei einer vollständigen Erzanalyse, bei der ohnedies der gewöhnliche analytische Gang eingehalten werden muss, fällt eine etwas raschere Manganbestimmung am Ende weniger ins Gewicht.

W. Dittmar [1] beschrieb eine Methode zur Bestimmung des Chroms in Chromeisensteinen, die für unsere Absicht vielversprechend erschien. Er schliesst bekanntlich den Chromeisenstein mit einem geschmolzenen Gemenge aus zwei Theilen Boraxglas und drei Theilen kohlensaurem Natronkali im Platintiegel auf und überführt so das Chrom unter Mitwirkung des atmo-

[1] Dingler's Journal 1876, Bd. CCXXI, pag. 450.

sphärischen Sauerstoffs in chromsaures Alkali. Wir dachten in ganz derselben Weise das Mangan zu Mangansäure zu oxydiren, die Schmelze in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalte aufzulösen und aus der Menge des von dem Manganate oxydirten Eisenvitriols den ursprünglichen Mangangehalt zu berechnen. Indessen zeigte es sich, als wir ein Spiegeleisen von bekanntem Mangangehalt der eben angedeuteten Behandlung unterzogen, dass unsere Erwartungen nicht eintrafen. Schon die dunkellauchgrüne Schmelze zeigte nicht die charakteristische Farbe eines Manganates; von der Eisenvitriollösung wurde sie zwar gelöst, aber die Titrirung mit Chamäleon ergab kaum die Hälfte des thatsächlichen Mangangehaltes. Bei Wiederholung der Versuche unter verschiedener Schmelzdauer fanden wir — stets die Bildung eines Manganates voraussetzend — immer zu niedrige Resultate, doch waren sie unter einander gut übereinstimmend. So viel war sicher, dass die Oxydation nicht wie erwartet bis zur Bildung von Manganat ging.

Die Übereinstimmung der Resultate unter einander bewog uns, die Sache weiter zu studiren und zwar vorerst an Manganoxyduloxyd; dieses wurde in bekannter Weise aus Manganchlorür durch Fällung mit kohlensaurem Natron, Waschen und Glühen des Niederschlages dargestellt und da ein Gehalt desselben an kohlensaurem Natron in Anbetracht der zu verwendenden Schmelze ohne Einfluss war, so begnügten wir uns damit, das Waschen nur bis zum Verschwinden der Chlorreaction fortzusetzen. In dem Präparat bestimmten wir das Mangan gewichtsanalytisch; 0·9075 Grm. desselben gaben 1·0168 Grm. MnS oder 0·642804 Grm. Mangan, entsprechend 70·83% Mn.

Das Manganoxyduloxyd wurde nun mit Gemengen aus verschiedenen Theilen Boraxglas und kohlensaurem Natronkali mit Borax allein und mit kohlensaurem Natronkali allein geschmolzen; das Schmelzen wurde im bedeckten, dann im offenen Platintiegel ohne und unter Umrühren durchgeführt. Die erkaltete Schmelze wurde immer in einer gemessenen Menge einer Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalte gelöst und hierauf mit Chamäleon zurücktitrirt; daraus liess sich die Menge des Sauerstoffs berechnen, welche von der beim Schmelzen entstandenen Manganverbindung an den Eisenvitriol abgegeben wurde. Bei so wesentlich modifi-

cirten Bedingungen war es natürlich, dass man in den einzelnen Schmelzen verschiedene Mengen disponiblen Sauerstoffs fand; die Resultate differirten in Folge dessen auch, zwar nicht um viele Procente, doch immerhin erheblich. Nur bei Einhaltung bestimmter Bedingungen beim Schmelzen oxydirte sich das Mangan gleichmässig.

Diese Bedingungen sind folgende:

1. Ein sehr fein gepulvertes Manganoxyduloxyd.
2. Die zwanzigfache Menge eines aus zwei Theilen Boraxglas und drei Theilen kohlensaurem Natronkali bestehenden Flussmittels.
3. Ein Schmelzen durch 15 — 30 Minuten im bedeckten Tiegel, hierauf durch 5 Minuten fortgesetztes Schmelzen unter Umrühren.

Bei Nichteinhaltung dieser Bedingungen ging die Oxydation theils weiter, theils weniger weit.

Im Folgenden ist eine Zusammenstellung der Resultate gegeben, die unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen beim Manganoxyduloxyd gefunden wurden. Zu dieser Tabelle sei nur bemerkt, dass der Mangangehalt in dem Oxyduloxyd auf Grund der gewichtsanalytischen Bestimmung (70·83% Mn) berechnet ist. 1 CC. Chamäleon = 0·002732 Grm. Fe = = 0·0035125 Grm. FeO.

Gewogene Substanz (in Grammen)	Darin enthaltenes Mn. (in Grammen)	Dem oxydirten FeO entsprechende CC. Chamäleon	Oxydirtes FeO in Grammen	Oxydirender Sauerstoff	
				in Grammen	auf 100 Theile Mn berechnet
0·1460	0·103412	64·5	0·226556	0·025173	24·34
0·1545	0·109432	68·5	0·240606	0·026734	24·43
0·2546	0·180333	112·1	0·393751	0·043750	24·26
0·2424	0·171692	107·2	0·376540	0·041838	24·37
0·2357	0·166946	103·4	0·363193	0·040355	24·17
0·1910	0·135285	84·2	0·295753	0·032861	24·29
				Mittel..	24·32

Die Schmelze enthielt somit im Mittel aus sechs Bestimmungen auf 100 Theile Mangan 24·32 Theile disponiblen Sauerstoff; daraus geht hervor, dass während des Schmelzens eine chemische Verbindung entstanden sein muss, welche auf 6 Atome Mn 5 Atome disponiblen Sauerstoffes enthält, denn diesem Atomverhältnisse entsprechen auf 100 Theile Mangan 24·24 Theile Sauerstoff, gegen 24·32 Theile, die wir durch unsere Versuche gefunden haben. Die Untersuchung der chemischen Verbindung selbst ist von uns noch nicht zum Abschlusse gebracht und behalten wir uns vor, darüber in Bälde zu berichten.

Auf der Thatsache, dass bei der angegebenen Aufschliessung des Manganoxyduloxyds sich stets ein Oxydationsproduct bildet, welches auf 6 Atome Mn 5 Atome disponiblen Sauerstoffs enthält, basirt unsere neue Methode der Manganbestimmung, deren Beschreibung wir nun ausführlich mittheilen wollen.

A. Erfordernisse.

1. Ein Flussmittel aus Borax und kohlensaurem Natronkali, welches folgend bereitet wird:

Ein Gemenge aus zwei Theilen Boraxglas und drei Theilen kohlensaurem Natronkali schmilzt man in einer Platinschale, bis die Masse ruhig fliesst. Die erstarrte, sehr hygroskopische Schmelze wird noch warm in einem eisernen Mörser pulverisirt und dann in einem gut schliessenden Pulverglase zum Gebrauche aufbewahrt.

2. Eine Eisenvitriollösung. Etwa 100 Grm. Eisenvitriol werden in 1000 CC. Wasser gelöst, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und filtrirt; die filtrirte Lösung wird mit circa 100 CC. reiner, concentrirter Schwefelsäure versetzt.

3. Eine Chamäleonlösung, die in gewöhnlicher Weise auf Eisen gestellt wird. Am besten entspricht 1 CC. Chamäleon ungefähr 0·0025 Grm. Eisen. Den Mangantiter der Chamäleonlösung findet man durch folgende Überlegung:

Je 6 Atomen Mn entsprechen 5 Atome disponiblen Sauerstoffes; 5 Atome O oxydiren 10 $FeSO_4$, somit entsprechen 10 Fe 6 Mn und lässt sich der Mangantiter der Chamäleonlösung aus dem Eisentiter nach folgendem Ansatze berechnen:

$$\text{Eisentiter}: x = (10 \times 56) : (6 \times 55).$$

B. Ausführung der Methode.

1. Man nehme eine aufs Feinste gepulverte Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Manganverbindung und wäge davon 0·15—0·30 Grm. in einen Platintiegel ein. Die Menge richtet sich nach dem beiläufigen Mangangehalte der Substanz; wir fanden, dass die Probe an Genauigkeit verlor, wenn mehr als 0·15 Grm. Mangan in derselben vorhanden war.

2. Die gewogene Substanz wird am Boden des Tiegels gleichmässig ausgebreitet und mindestens $^1/_4$ Stunde im offenen Tiegel in der Flamme eines Bunsenbrenners geglüht. Gut, doch nicht unbedingt nothwendig ist es, das Glühen im Gebläse zu beenden. — Das Glühen hat den Zweck, das Mangan grösstentheils in Oxyduloxyd überzuführen, denn in dieser Form gelingt die Aufschliessung am besten.

3. Man lässt den Platintiegel bedeckt erkalten und wiegt dann circa die zwanzigfache Menge von dem gepulverten, oben beschriebenen Flussmittel ein. Nun erhitzt man allmälig, bis der Inhalt des Tiegels in Fluss geräth, wobei namentlich darauf zu achten ist, dass nicht viel auf den Deckel spritzt, da sich diese Partien grösstentheils zu Manganat oxydiren und hiedurch ein zu hohes Resultat erfolgen kann.

Ist der Inhalt des Tiegels geschmolzen, so wird bei voll geöffnetem Bunsenbrenner das Schmelzen durch 15—20 Minuten fortgesetzt, sodann der Deckel entfernt, der Tiegel schief gelegt und das Schmelzen unter Umrühren mit einem circa 1 Mm. starken Platinspatel noch 5 Minuten unterhalten. Hiebei ist besonders darauf Rücksicht zu nehmen, dass kein fester, unaufgeschlossener Rückstand am Boden des Tiegels bleibt. Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen kommt dies nicht vor.

4. In zwei Bechergläser lässt man aus einer in Zehntel Cubikcentimeter getheilten Bürette aufs Genaueste gleiche Mengen von Eisenvitriollösung einfliessen. Für gewöhnlich reichen 10 CC. der nach Vorschrift bereiteten Lösung hin, für sehr manganreiche Substanzen sind etwa 15 CC. nothwendig. Man verdünnt so weit, dass bei der späteren Operation der Tiegel vollständig unter die Flüssigkeit zu liegen kommt.

5. Der erkaltete Tiegel sammt Deckel, sowie auch der Rührdraht werden in eines der Bechergläser mit Eisenvitriollösung gegeben, dieses sodann mit einer Uhrschale bedeckt und, damit die Lösung der Schmelze rascher von statten geht, etwas concentrirte Schwefelsäure zugegeben, doch nicht so viel, dass die Lösung zu stürmisch vor sich geht. Die Schmelze löst sich unter Kohlensäureentwicklung in der Eisenvitriollösung in circa $^1/_4$ Stunde, genügenden Schwefelsäurezusatz vorausgesetzt, auf.

6. Nun titrirt man sowohl die unveränderte Eisenvitriollösung als auch jene, in der man die Schmelze gelöst, mit Chamäleon. Die Differenz der in beiden Fällen gebrauchten CC. Chamäleonlösung, multiplicirt mit dem Mangantiter derselben, gibt den Mangangehalt der Probe.

Beleganalysen.

Wir führten an Spiegeleisen, Ferromanganen, Manganoxyduloxyd, Braunstein und Spatheisenstein eine Reihe von Manganbestimmungen nach unserer Methode aus, verglichen dieselben mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen Procentzahlen und finden sich sämmtliche diesbezüglichen Resultate in den folgenden Tabellen übersichtlich zusammengestellt:

Tabelle I.

	Gewogene Substanz in Grammen	CC Chamäleon, entsprechend dem oxydirten $FeSO_4$	1 CC Chamäleon entspricht Grammen Mangan	Gefundenes Mangan in	
				Grammen	Procenten
I. Manganoxyduloxyd					
1. Probe	0·1460	64·5	0·00160992	0·10383984	71·12
2.	0·1545	68·5		0·1102795	71·38
3.	0·2546	112·1		0·18047203	70·88
4.	0·2 24	107·2		0·17258342	71·20
5.	0·2357	103·4		0·16646573	70·63
6.	0·1910	84·2		0·13555526	70.97
				Mittel...	71·03

	Gewogene Substanz in Grammen	CC Chamäleon, entsprechend dem oxydirten $FeSO_4$	1 CC Chamäleon entspricht Grammen Mangan	Gefundenes Mangan in	
				Grammen	Procenten
II. Spiegeleisen					
1. Probe	0·2746	10·0	0·003561	0·0356100	12·97
2. .	0·1680	6·0		0·0213660	12·72
3.	0·3029	10·8		0·0384588	12·70
				Mittel...	12·80
III. Spiegeleisen von Witkowitz					
1. Probe	0·2222	31·8	0·00160992	0·05119545	23·04
2.	0·2448	35·0		0·0563472	23·02
3. ..	0·2238	32·2		0·05183942	23·16
				Mittel...	23·07
IV. Ferromangan von Hörde					
1. Probe	0·2138	44·7	0·00160992	0·07196342	33·66
2.	0·2269	48·0		0·07727616	34·06
3. .	0·1653	35·1		0·05650819	34·19
4.	0·2289	47·0		0·07566624	33·06
				Mittel...	33·77
V. Ferromangan (französisch)					
1. Probe	0·1026	10·9	0·003561	0·03881490	37·82
2.	0·1067	11·5		0·0409515	38·38
3.	0·1770	19·0	"	0·0676590	38·23
4.	0·2326	55·2	0·00160992	0·08886758	38·21
				Mittel...	38·16
VI. Ferromangan von Witkowitz					
1. Probe	0·2214	66·6	0·001490	0·099234	44·82
2.	0·2177	66·0		0·098340	45·17
3.	0·2070	63·2		0·094168	45·49
4.	0·2101	64·7		0·096403	45·88

	Gewogene Substanz in Grammen	CC Chamäleon, entsprechend dem oxydirten $FeSO_4$	1 CC Chamäleon entspricht Grammen Mangan	Gefundenes Mangan in	
				Grammen	Procenten
5. Probe	0·1993	59·5	0·001490	0·088655	44·48
6.	0·2050	62·5		0·093125	45·43
				Mittel...	45·22
VII. Ferromangan von Oberhausen					
1. Probe	0·2070	99·6	0·001490	0·148404	71·69
2.	0·2052	99·0		0·147510	71·89
3.	0·2000	95·6		0·142444	71·22
4.	0·2092	101·0		0·150490	71·94
5.	0·2043	98·1		0·146169	71·55
6.	0·1257	59·77		0·089057	70·85
				Mittel...	71·52
VIII. Spatheisenstein von Eisenerz					
1. Probe	0·3022	5·5	0·001490	0·008195	2·71
2.	0·3075	5·5		0·008195	2·67
3.	0·3081	5·85		0·008716	2·83
4.	0·3053	5·4		0·008046	2·64
5.	0·3004	5·25		0·007822	2·60
				Mittel...	2·69
IX. Braunstein					
1. Probe	0·1152	45·45	0·001490	0·067720	58·78
2.	0·1704	66·3		0·098787	57·97
3.	0·1635	63·8		0·095062	58·14
4.	0·1650	65·0		0·096850	58·70
5.	0·1802	70·6		0·105194	58·38
				Mittel...	58·39

Tabelle II.

	Gewogene Substanz	Mangan-sulfür	Procente an Mangan	
	in Grammen		Gewichts-analytisch	Nach unserer Methode im Mittel
Manganoxyduloxyd	0·9075	1·0168	70·83	71·03
Spiegeleisen...............	1·0276	0·2049	12·60	12·80
Spiegeleisen von Witkowitz	0·4399	0·1625	23·35	23·07
Ferromangan von Hörde	1·0070	0·5420	34·00	33·77
Ferromangan (französisch)...	0·8367	0·5028	37·99	38·16
Ferromangan von Witkowitz	0·8191	0·5860	45·23	45·22
Ferromangan von Oberhausen	0·6778	0·7655	71·40	71·52
Spatheisenstein von Eisenerz	1·0592	0·0441	2 63	2·69
Braunstein	1·0027	0·9251	58·32	58·39

Ein Vergleich der nach unserer Methode gefundenen Mittelwerthe mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen Procentzahlen ergibt, dass die Maximalabweichung 0·23 % beträgt, ein Umstand, der gewiss für unsere Methode spricht. Wie aus Tabelle I ersichtlich, sind die Mittel im Durchschnitt aus je fünf Bestimmungen gezogen worden und genügt diese Anzahl jedesmal, um ein gut stimmendes Resultat zu erhalten. Dessenungeachtet dürfen wir aber nicht verhehlen, dass namentlich bei hochprocentigen Ferromanganen, wie z. B. jenes von Oberhausen eines ist, die nach unserer Methode ausgeführten Manganbestimmungen um 1% von einander abweichen können. Die Eigenthümlichkeit, dass die Resultate bei hochprocentigen Ferromanganen nicht den hohen Grad der Übereinstimmung unter einander zeigen, wie bei Spiegeleisen und niederprocentigen Ferromanganen, theilt unsere Methode übrigens mit allen anderen bis jetzt bekannten technischen Proben auf Mangan. Durch Ausführung von nur drei Parallelversuchen, die gleichzeitig angestellt und in vier Stunden beendigt sein können, wird man aber nach unserer Methode einen sehr sicheren Mittelwerth erhalten. —

Die Anwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Mangan, wie z. B. in Stahl, unterzogen wir gar keiner Prüfung, da vorauszusehen ist, dass durch die beschränkte Menge von anwendbarer Substanz die unvermeidlichen Versuchsfehler in solchen Fällen zu hoch ausfallen; desgleichen überzeugten wir uns durch die Analyse eines Kieselmangans, dass in Fällen, wo das Mangan in Form von Mangansilicat vorliegt, unsere Methode nur annähernde, um 2—3% zu niedere Resultate ergibt. Dies bewog uns, davon abzustehen, unsere Methode auch für Schlacken zu versuchen.

Dieselbe eignet sich somit in allen jenen Fällen, wo durch einfaches Glühen der Probe das Mangan in Manganoxyduloxyd übergeht, der Gehalt an Mangan mindestens 1—2% beträgt, ferner in dem Untersuchungsobject ausser Mangan kein anderer Körper enthalten ist, der bei der Aufschliessung in eine an Eisenvitriollösung Sauerstoff abgebende Verbindung verwandelt wird, wie z. B. Chrom.

Bielitz, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.